

DERWENT-ACC-NO: 1995-290651

DERWENT-WEEK: 200418

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Strong adhesion of norbornene resin to e.g. polyester resin in engineering construction - comprises using adhesive contg. unsatd. polyester prepolymer, but no styrene-based polymerisable monomer, and curing agent

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON ZEON KK[JAPG]

PRIORITY-DATA: 1993JP-0269614 (September 30, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 3503645 B2	March 8, 2004	N/A	006
C09J 167/06			
JP 07188636 A	July 25, 1995	N/A	006
C09J 167/06			

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 3503645B2	N/A	1993JP-0269614	September 30, 1993
JP 3503645B2	Previous Publ.	JP 7188636	N/A
JP 07188636A	N/A	1993JP-0269614	September 30, 1993

INT-CL (IPC): C08J005/12, C09J005/00 , C09J167/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07188636A

BASIC-ABSTRACT:

Bonding norbornene based resin member(s) (A), moulded by block polymerisation in the presence of a metathesis polymerisation catalyst system, and other adherend (B), pref. cured fibre reinforced unsatd. polyester resin member (B1), comprises using an adhesive (C) consisting of a chief ingredient (C1), which contains unsatd. polyester prepolymer (C1a) and does not contain styrene type polymerisable monomer, and curing agent (C2).

A) is a car, construction or civil engineering part, obtd. by block polymerisation, partic. reactive injection moulding of norbornenes like norbornene, dicyclopentadiene, and methyltetracyclododecene. (B) is metal, rubber, plastic, or other member. (C1) is pref. vinyl ester type unsatd. polyester prepolymer. (C2) is selected from conventional radical polymerisation initiators like organic peroxides. (C1) may contain a min. amt. of polymerisable monomer(s) other than styrene, e.g. unsatd. esters such as vinyl acetate, methyl methacrylate, diallyl phthalate, and TMP triacrylate in order to improve workability.

USE - For adhering (A) and (B), partic. (B1).

ADVANTAGE - Provides strong adhesion of (A) and (B) with low cost and good workability.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-188636

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 167/06	J B T			
C 0 8 J 5/12	C E R	9267-4F		
	C F D	9267-4F		
C 0 9 J 5/00	J G L			

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-269614

(22) 出願日 平成5年(1993)9月30日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 深沢 康俊

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72) 発明者 小室 系一

埼玉県入間郡日高町大字上鹿山細谷825

共伸プラスチック株式会社内

(74) 代理人 弁理士 和田 靖郎

(54) 【発明の名称】 不飽和ノルボルネン系樹脂部材の接着方法

(57) 【要約】

【目的】 不飽和ポリエステル系接着剤を用いることにより、安価でかつ接着性に優れた方法でノルボルネン系樹脂部材と被着体とを接着する方法を提供する。

【構成】 重合性モノマー成分を含有しない不飽和ポリエステル系接着剤、あるいは、酢酸ビニルのような重合性モノマー成分を含有し、スチレン系重合性モノマー成分は含有しない不飽和ポリエステル系接着剤を用いてノルボルネン系樹脂部材と被着体とを接着する。被着体には、例えば、FRP、ノルボルネン系樹脂部材などが用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタセシス重合触媒系の存在下に 塊状重合により成形された不飽和ノルボルネン系樹脂部材 (a) と被着体 (b) とを接着する方法であって、接着剤として、不飽和ポリエステル系樹脂プレポリマーを含有し、スチレン系重合性モノマー成分を含有しない主剤と、硬化剤とから成る不飽和ポリエステル系樹脂接着剤を用いることを特徴とする接着方法。

【請求項2】 被着体 (b) が繊維強化不飽和ポリエステル系樹脂部材である請求項1記載の接着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、不飽和ノルボルネン系樹脂部材と被着体との接着方法に関し、更に詳しくは、不飽和ポリエステル系樹脂接着剤を用いて不飽和ノルボルネン系樹脂部材と被着体とを接着する接着方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ジシクロペンタジエン (DCP)、メチルテトラシクロドデセン (MTD) 等のノルボルネン系モノマーをメタセシス触媒系の存在下で塊状重合することにより自動車部品や土木建築用部品等の成形品を得る方法は周知である (例えば、特開昭63-241008号等)。

【0003】この方法により得られた不飽和ノルボルネン系樹脂成形品は、しばしば金属、ゴム、プラスチックその他の部材と接着して用いられることがあるが、その接着剤としては、不飽和ノルボルネン系樹脂との接着力が他の接着剤に比較して高いことから、主に2液型エポキシ系接着剤が用いられている。

【0004】しかし、2液型エポキシ系接着剤は、主剤と硬化剤を厳密に計量しないと接着強度がばらつく欠点がある。

【0005】そのため、この2液型エポキシ系接着剤に代わる接着剤として、安価で、主剤と硬化剤の混合比率が厳密でなくてよい接着剤が求められている。

【0006】このような目的にかなう接着剤として、例えば、繊維強化プラスチック (FRP) の接着作業現場で、不飽和ポリエステル系接着剤が賞用されている。不飽和ポリエステル系接着剤は、一般に、不飽和ポリエステル系樹脂プレポリマーとスチレン系モノマー成分とからなる主剤と硬化剤とから構成されており、主剤と硬化剤との混合比率を2液型エポキシ樹脂のように厳密にしくなくても所期の接着強度が保たれるので取り扱いが容易である。しかし、係る接着剤を用いて不飽和ノルボルネン系樹脂部材と被着体とを接着しようとしても、十分な接着強度が得られないという欠点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこの様な実状に鑑みてなされたものであり、安価で、かつ接着性に優

れ、作業性よく不飽和ノルボルネン系樹脂部材 (a) と被着体 (b) とを接着する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記目的を達成するために鋭意検討の結果、従来の不飽和ポリエステル系樹脂接着剤の主剤成分に含まれるスチレン系重合性モノマー成分が不飽和ノルボルネン系樹脂部材の接着性を損なう主因であることを見だし、この知見に基づいて、本発明を完成した。

10 【0009】すなわち本発明によれば、メタセシス重合触媒系の存在下に 塊状重合により成形された不飽和ノルボルネン系樹脂成形品 (a) と被着体 (b) とを接着する方法であって、接着剤として、不飽和ポリエステル系樹脂プレポリマーを含有し、スチレン系重合性モノマー成分を含有しない主剤と、硬化剤とから成る接着剤を用いることを特徴とする接着方法が提供される。

【0010】以下、本発明に係る不飽和ノルボルネン系樹脂成形品 (a) と被着体 (b) との接着方法について、詳細に説明する。

20 【0011】(不飽和ポリエステル系樹脂接着剤) 本発明で使用する不飽和ポリエステル系樹脂接着剤とは、通常用いられている主剤と硬化剤とから成る不飽和ポリエステル系樹脂接着剤において、スチレン系重合性モノマーを主剤中に含有していない不飽和ポリエステル系樹脂接着剤をいう。

【0012】一般に、不飽和ポリエステル系樹脂接着剤は、不飽和ポリエステル系プレポリマーを主成分とする主剤と硬化剤とから成る。

30 【0013】主剤は、一般に、①無水マレイン酸やフマル酸等の不飽和多塩基酸、②無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の飽和多塩基酸、③プロピレングリコール、エチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール類、④スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等の溶媒、架橋剤、粘度調節剤を兼ねる重合性モノマー類、⑤重合防止剤、促進剤、その他の添加剤から構成されている。すなわち上記原料①、②、③を100~200℃で数時間反応させ、分子量数百~数千のプレポリマーを含有する樹脂を得、これを④に溶解し、⑤を必要に応じて添加して成る組成物である。

40 【0014】また、近年、主剤としてエポキシアクリレート樹脂とも称されるビニルエステル系不飽和ポリエステル樹脂プレポリマーが開発されている (例えば、特開平3-281514号)。

【0015】ビニルエステル系不飽和ポリエステル樹脂プレポリマーとは、エポキシ基を分子中に少なくとも1個以上有するエポキシ化合物とアクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸とをアミン類等のエステル化触媒の存在下に加熱反応してプレポリマーを含有する

樹脂を得、これを前記④に溶解し、前記⑤を必要に応じて添加して成るプレポリマーである。係るプレポリマーを前記プレポリマーの代わりに主剤成分として用いることもできる。

【0016】硬化剤としては、一般にラジカル重合開始剤として公知のラジカル重合開始剤を用いることができる。

【0017】具体的には、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、ジクミルパーオキシド等の有機過酸化物触媒が挙げられる。また、これらに促進剤として、コバルトの有機酸塩、芳香族3級アミンなどを組み合わせることもできる。

【0018】本発明においては、前記不飽和ポリエステル系樹脂接着剤の主剤中に、前記④に示される重合性モノマーを含有しないか、または、④としてスチレン系重合性モノマーとは異なる重合性モノマーを用いた不飽和ポリエステル系樹脂組成物を用いる。

【0019】このようなスチレン系重合性モノマーとは異なる重合性モノマーとしては、具体的には、例えば、酢酸ビニル、メチルメタクリレート、ジアリルフタレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の不飽和エステルが挙げられる。このような重合性モノマーもできるだけ含有しない方が好ましいが、作業性等のために粘度を調整したりする必要があるので、必要に応じて適宜使用すればよい。

【0020】本発明に使用可能な接着剤の具体例としては、ディゴラックAC605P（商品名、昭和高分子製）、ネオポール8414（商品名、日本ユビカ製）、ディックFG-800（商品名、大日本インキ製）などが例示される。

【0021】（不飽和ノルボルネン系樹脂成形品

（a））本発明で用いる不飽和ノルボルネン系樹脂成形品は、メタセシス触媒系の存在下にノルボルネン系モノマーを塊状開環重合して得られる樹脂成形品である。なかでも、反応射出成形法（RIM法）により成形した成形品は、耐熱性、寸法安定性、耐吸水性などに優れており、しかも軽量であるという特徴を有している。

【0022】ノルボルネン系モノマーは、ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセン、トリシクロペンタジエン等のノルボルネン環をもつものであればいずれでもよく、5-メチルノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、メチルテトラシクロドデセン等の置換基を有するものでもよいが、ジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセン等の三環体以上の多環ノルボルネン系モノマーを用いると、熱変形温度の高い重合体が得られる。また、生成する開環重合体を熱硬化型とするために、全モノマー中の少なくとも10重量%、好ましくは30重量%以上の架橋性モノマーを使用してもよい。

【0023】架橋性モノマーは、反応性の二重結合を2

個以上有する多環ノルボルネン系モノマーであり、その具体例としてジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエンなどが例示される。ノルボルネン系モノマーと架橋性モノマーが同一物である場合には格別他の架橋性モノマーを用いる必要はない。

【0024】触媒系は、例えば、特開平4-339821号公報に記載されているようなノルボルネン系モノマーの開環重合用触媒系として公知のタセシス触媒、共触媒等が使用できる。

【0025】中でも、触媒としては、モリブデンやタングステン等の有機アンモニウム塩が好ましく、特に特開昭59-51991号公報に記載されているような有機アンモニウム塩が好ましい。

【0026】共触媒としては、アルミニウムまたは錫の有機化合物、とりわけジエチルアルミニウムクロライド、ジオクチルアルミニウムアイオダイド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、n-プロポキシエチルアルミニウムクロライド等のごとき有機アルミニウムハライドが挙げられる。

【0027】共触媒として有機アルミニウム化合物を用いる場合には、活性調節剤として、例えば、アルコール、ケトン、エーテル、エステル、ニトリル化合物を適宜添加する。共触媒を含む反応原液には、共触媒に加えて、クロロホルム、四塩化炭素、ヘキサクロペンタジエン等のごときハロゲン化炭化水素を併用してもよい（例えば、特開昭60-79035号公報）。更に、四塩化錫、四塩化ケイ素、塩化マグネシウム、塩化ゲルマニウム等のハロゲン化物を併用してもよい（例えば、特開昭63-186730号公報）。

【0028】RIM成形においては、メタセシス触媒は、ノルボルネン系モノマーの1モルに対し、通常、約0.01~50ミリモル、好ましくは0.1~20ミリモルの範囲で用いられる。活性剤は、メタセシス触媒成分に対して、好ましくは1~10（モル比）の範囲で用いられる。

【0029】また、同号公報に記載されているように、ノルボルネン系ポリマーには、酸化防止剤、充填材、補強材、顔料、着色剤、エラストマーなどの添加剤を添加することができる。エラストマーを反応液に添加すると、得られるポリマーに耐衝撃性が付与されるだけでなく、反応液の粘度を調節することができる。これらの添加剤は、反応液に溶解しないしは分散させて配合したり、金型内に配設したりする。

【0030】ノルボルネン系ポリマー成形品の好ましい製造法では、一般に、ノルボルネン系モノマーを二液に分けて別の容器に入れ、一方にはメタセシス触媒を、他方には活性剤を添加し、二種類の安定な反応液を調製する。この二種類の反応液を混合し、次いで所定形状の金型中に注入し、そこで塊状による開環重合を行なう。な

10

20

30

40

50

5

お、反応液は、通常、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で貯蔵され、また操作される。

【0031】(被着体(b))本発明において使用する被着体(b)は、通常の不飽和ポリエステル系樹脂接着剤で接着できるものならば特に限定されない。

【0032】そのような被着体としては、例えば、布、プラスチック、繊維強化プラスチック(FRP)、木材、金属等が挙げられる。また、当然の事だが、被着体(b)として、前記した不飽和ノルボルネン系樹脂部材を用いても構わない。

【0033】本発明により種々の接着体を得られるが、なかでもFRPを被着体(b)として用い、不飽和ノルボルネン系樹脂とFRPを複層に接着した接着体は、FRPの耐衝撃性の不足と、ノルボルネン系樹脂の剛性の不足を互いに相補い、また、作業工程においても、FRPのハンドレイアップ作業を大幅に削減する複合材料となるので好都合である。

【0034】なお、FRPとは、ガラスマットやガラスクロスが存在下に不飽和ポリエステル、エポキシ、フェノール等のプラスチックを硬化させたものである。

【0035】FRPの成形方法としては、ハンドレイアップ法、スプレーアップ法、フィラメントワインディング法、連続成形法、遠心成形法、バッグ法、コールドプレス法、レジンインジェクション法、プルトルージョン法、マッチドダイ法、バルクモールドイングコンパウンド(BMC)法、シートモールドイングコンパウンド(SMC)法などが一般に公知の方法として挙げられるが、いずれの方法でもガラス繊維等の繊維状強化材と樹脂とを組み合わせた高剛性のプラスチック部材が作製される。

【0036】(成形品の接着前方法)

①前処理

ノルボルネン系樹脂部材の前処理としては、通常、接着直前に、脱脂、除塵のために、アルコール等の溶剤による部材表面の洗浄を行う。

【0037】部材表面をサンディングペーパーやサンドブラストなどの研磨具で研磨することにより、接着性を向上させることができるが、あまり粒度の荒い研磨具で研磨すると、部材表面の組成に影響を及ぼすためか、かえって接着力が低下する。このようなことから、JIS-R6001に規定される粒度で、300番以上、好ましくは500番以上の研磨具を用いて軽く研磨するのが好ましい。

【0038】また、上記の他、水洗、アルカリ洗浄などの表面を清浄にする方法として公知の方法、帯電防止剤の塗布等の防塵処理、あるいは酸化剤による表面処理、コロナ放電や火炎による表面処理等の接着性を向上させるために公知の前処理方法を適宜選択することができる。

【0039】②接着剤

6

本発明で使用する接着剤の不飽和ポリエステル樹脂組成物(主剤)と硬化剤の混合比率は、主剤、硬化剤の種類、所望の硬化時間等で異なるが、通常、主剤100部に対して、硬化剤0.1~10程度、好ましくは硬化剤0.5~5程度である。係る不飽和ポリエステル系樹脂接着剤の場合は、2液型エポキシ系接着剤と異なり、主剤と硬化剤の混合比率に若干のずれがあっても接着強度がバラつくことはないので、エポキシ系の接着剤より厳密性を必要としない計量で扱うことができ、作業性がよい。

【0040】必要に応じて、炭酸カルシウム、クレー、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、カーボンブラック、各種繊維、エラストマー等を充填剤、低吸縮剤、研磨性改良剤として添加しても構わない。

【0041】また、硬化を早めたいときには、適宜促進剤を添加して使用することができる。促進剤としては、鉛、コバルト、マンガン等のナフテン酸金属塩に例示されるような一般に公知の促進剤を用いることができる。

【0042】③接着法

ノルボルネン系樹脂部材(a)または被着体(b)の接着面に硬化剤を所定量混合した前記接着剤を塗布する。塗布方法は、刷毛塗り、スプレー、ロール塗り、ガンからの押しだし、アプリケーションナーによるノズルからの流出塗布等一般的な方法を適宜用いればよい。

【0043】接着剤膜厚は、特に限定されるものではないが、一般には、1~100ミクロン程度で用いられ、なるべく均一な膜厚となるように塗布するのが接着強度のばらつきを防止する上から好ましい。

【0044】ノルボルネン系樹脂部材と被着体との接着は、接着剤が完全に硬化する前に行えばよいが、ノルボルネン系樹脂部材に塗布した接着剤が指を押しつけても指紋が残らない程度にまで接着剤が半硬化した状態でノルボルネン系樹脂部材と被着体の接着面を互いに押し付け、その状態で接着剤が十分に硬化するまで放置するのが好ましい。放置している間は、接着面に少なくとも100g/cm²以上の負荷をかけておくことが好ましい。

【0045】被着体がFRPの場合には、FRPの製造工程でノルボルネン系樹脂部材を接着させることもできる。すなわち、不飽和ポリエステル系接着剤をノルボルネン系樹脂に塗布し、接着剤を完全に硬化させる。一方、FRPの接着面は、指を押し付けて指紋がわずかに残る程度に半硬化させた状態で、前記した接着剤を塗布したノルボルネン系樹脂部材の接着面と密着させる。FRPの内部に繊維があるため、その表面が凹凸状となっていることが多く、そのような面を接着面としたときは、被着体のFRPが半硬化の状態で接着を行う方が、接着強度が強く、そのばらつきも少ない。係る態様では、FRPが半硬化状態なので、FRPがつぶれないよう加重を調整することが必要である。

10

20

30

40

50

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、不飽和ノルボルネン系樹脂部材(a)と被着体(b)とを接着するにあたり、安価で、かつ接着性に優れ、作業性のよい接着方法が提供される。

【0047】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて、本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の例において、部および%は、特に断りのない限り重量基準である。

【0048】(実施例1) 反応原液として、次のA液とB液を調整した。ジシクロペンタジエン(DCP)85%とメチルテトラシクロドデセン(MTD)15%の混合モノマー100部に、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(SIS; 日本ゼオン社製、商品名クインタック3421)6.5部ポリブタジエン(BR; 日本ゼオン社製、商品名BR1220)1部を入れて混合した液を2つの容器に入れ、一方には、モノマー成分1リットルに対して、ジエチルアルミニウムクロリド(DEAC)を40ミリモル、n-プロパノール(PA)を40ミリモル、四塩化ケイ素を20ミリモルになるようにそれぞれ添加した(B液)。

【0049】他方には、モノマー成分1リットルに対して、トリ(トリデシル)アンモニウムモリブデートを10ミリモル、さらにモノマー成分100部当たりフェノール系酸化防止剤(エチルコーポレーション社製、商品名エタノックス702)3部を添加した(A液)。上記反応原液をパワーミキサーを装備したギアポンプ式の注型機で1/1の混合比で吐出混合し、大きさ750mm×750mm、厚み約3mmのノルボルネン系樹脂部材を成形した。

【0050】金型の温度は、製品面のキャビ側を80℃、非製品面のコア側を50℃にして成形した。製品面側表面は凹凸がなく成形され、非製品面側は凹凸が多く成形された。

【0051】ガラスマットで強化された不飽和ポリエステル樹脂板の接着側表面の一辺に、硬化剤としてメチルエチルケトンパーオキシドを主剤に対し1部添加混合したスチレン系モノマーを含まない不飽和ポリエステル系接着剤(商品名: ディゴラックAC605P、昭和高分子株式会社製)を、12.5mmの幅で刷毛で塗布して接着面とした。前記ノルボルネン系樹脂部材の一辺と接着剤を塗布したFRPの接着面を30mmの重ね代で重ね合わせて、約1Kg/cm²の加重をかけて3日間放置した。

【0052】3日後、加重をとり、接合面が中央になるように、丸鋸で25mmの幅に切削した。それぞれ100mmの長さで25mm幅の短冊状のノルボルネン系樹脂板とFRP板が25mm×12.5mmの大きさの接

合面で中央部で接合している部材が作成できた。

【0053】JIS-K-6850に従い、該部材を100mmのスパン距離をあけて上下に固定し、次に、10mm/minの引っ張り速度で上下に引っ張り、接着強度を測定した。結果を表1に挙げる。

【0054】

【表1】

実験番号	接着剤種類	接着強度 [Kg/cm ²]
実施例1	ディゴラック AC605P	44
実施例2	ディック FG-800	42
実施例3	ネオポール 8414	38
実施例4	ディゴラック AC605P	46
比較例1	4183 (日本ユピカ)	0 (測定前に 割がれる)

【0055】(実施例2) 接着剤の種類をディゴラックAC605Pから、同じくスチレン系モノマーを含まない不飽和ポリエステル系接着剤(商品名: ディックFG-800、大日本インキ株式会社製)にかえる以外は実施例1と同様にして実験を行った。結果を表-1に示す。

【0056】(実施例3) 実施例1において使用した不飽和ポリエステル系接着剤にかえて、ビニル系の不飽和ポリエステル系接着剤(商品名ネオポール8414、日本ユピカ製)で同様の実験を行った。結果を表1に示す。

【0057】(比較例1) 接着剤の種類をディゴラックAC605Pから、スチレンを含有するオルソフタル酸系の不飽和ポリエステル(品番4183、日本ユピカ株式会社製)にかえる以外は実施例1と同様にして実験を行った。結果を表-1に示す。

【0058】それぞれ10回測定を繰り返したところ、接着強度はそれぞれ約44Kg/cm²、約42Kg/cm²、約38Kg/cm²、約0Kg/cm²で、スチレンを含有していない接着剤はいずれもスチレンを含有している接着剤接着層よりも高い接着強度を示した。

【0059】(実施例4)硬化剤としてメチルエチルケトンパーオキシドを主剤に対し1部添加混合した不飽和ポリエステル系接着剤(商品名:ディゴラックAC605P、昭和高分子株式会社製)を、前記ノルボルネン系樹脂部材の製品面側の一边に12.5mmの幅で刷毛で塗布して接着面とした。接着剤が完全に硬化するまで室温で放置した。

【0060】大きさ750mm×750mmのガラスマツトと、硬化剤としてメチルエチルケトンパーオキシドを1部添加した不飽和ポリエステル樹脂(品番4516、イソフタル酸系)100部とをハンドレイアップで積層する作業を10回繰り返した。

【0061】FRP成形品の表面を指で押し、指紋が残る程度に半硬化した状態の時に、接着剤を塗布した前記ノルボルネン系樹脂部材の接着面を、該FRP成形品の

半硬化面の1辺に、30mmの重ね代で重ね、約1Kg/cm²の加重をかけて3日間放置した。

【0062】3日後、加重を取り、接合面が中央になるように、丸鋸で25mmの幅に切削した。それぞれ100mmの長さで25mm幅の短冊状のノルボルネン系樹脂板とFRP板が25mm×12.5mmの大きさの接合面で中央部で接合している部材が作成できた。

【0063】JIS-K-6850に従い、該部材を100mmのスパン距離をあけて上下に固定し、次に、10mm/minの引っ張り速度で上下に引っ張り、接着強度を測定した。結果を表1に挙げる。

【0064】10回測定を繰り返したところ、接着強度は約46Kg/cm²で、この接着方法でも、スチレンを含有していない接着剤は高い接着強度を示した。

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

Machine
Translation
of
JP 7-188636

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the adhesion approach of pasting up a partial saturation norbornene system resin member and adherend using unsaturated polyester system resin adhesives, in more detail about the adhesion approach of a partial saturation norbornene system resin member and adherend.

[0002]

[Description of the Prior Art] The method of obtaining mold goods, such as autoparts and engineering-works structural components, is common knowledge by carrying out the bulk polymerization of the norbornene system monomers, such as a dicyclopentadiene (DCP) and methyl tetracyclo dodecen (MTD), under existence of a metathesis catalyst system (for example, JP, 63-241008, A etc.).

[0003] Although the partial saturation norbornene system resin mold goods obtained by this approach are often pasted up with the member of a metal, rubber, and plastics and others and it may be used, 2 liquid type epoxy system adhesives are mainly used from adhesive strength with partial saturation norbornene system resin being high as those adhesives as compared with other adhesives.

[0004] However, 2 liquid type epoxy system adhesives have the fault in which bond strength differs, if base resin and a curing agent are not measured strictly.

[0005] Therefore, as adhesives which replace these 2 liquid type epoxy system adhesives, it is cheap and the adhesives whose mixed ratio of base resin and a curing agent may not be strict are called for.

[0006] As adhesives which suit such a purpose, the object for prizes of the unsaturated polyester system adhesives is carried out in the adhesion work site of fiber reinforced plastics (FRP). generally unsaturated polyester system adhesives consist of the base resin and the curing agents which consist of an unsaturated polyester system resin prepolymer and a styrene system monomer component -- having -- **** -- the mixing ratio of base resin and a curing agent -- since expected bond strength is maintained even if it does not make a rate strict like 2 liquid type epoxy resin, handling is easy. However, even if it is going to paste up a partial saturation norbornene system resin member and adherend using the adhesives to apply, there is a fault that sufficient bond strength is not obtained.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of such the actual condition, and it is cheap, and excels in an adhesive property, and is in offering the approach of pasting up a partial saturation norbornene system resin member (a) and adherend (b) with sufficient workability.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, wholeheartedly, as a result of examination, this invention person etc. found out that it was the main factor to which the styrene system polymerization nature monomer component contained in the base resin component of the conventional unsaturated polyester system resin adhesives spoils the adhesive property of a partial saturation norbornene ***** member, and completed this invention based on this knowledge.

[0009] That is, according to this invention, it is under existence of a metathesis polymerization catalyst

system. Partial saturation norbornene system resin mold goods fabricated by the bulk polymerization It is the approach of pasting up (a) and adherend (b), and the adhesion approach characterized by using the adhesives which consist of the base resin which contains an unsaturated polyester system resin prepolymer and does not contain a styrene system polymerization nature monomer component as adhesives, and a curing agent is offered.

[0010] Hereafter, the adhesion approach of of the partial saturation norbornene system resin mold goods (a) and adherend (b) concerning this invention is explained to a detail.

[0011] (Unsaturated polyester system resin adhesives) The unsaturated polyester system resin adhesives used by this invention mean the unsaturated polyester system resin adhesives which do not contain the styrene system polymerization nature monomer in base resin in the unsaturated polyester system resin adhesives which consist of the base resin usually used and a curing agent.

[0012] Generally, unsaturated polyester system resin adhesives consist of the base resin and the curing agent which use an unsaturated polyester system prepolymer as a principal component.

[0013] Generally base resin consists of the polymerization nature monomers which serve both as solvents, such as glycols, such as saturation polybasic acid, such as partial saturation polybasic acid, such as ** maleic anhydride and a fumaric acid, ** phthalic anhydride, isophthalic acid, and a terephthalic acid, ** propylene glycol, ethylene glycol, dipropylene glycol, and a diethylene glycol, ** styrene, alpha methyl styrene, KURORU styrene, vinyltoluene, and a divinylbenzene, a cross linking agent, and a viscosity modifier, a ** polymerization inhibitor, an accelerator, and other additives. That is, it is the constituent which above-mentioned raw material **, **, and ** are made to react at 100-200 degrees C for several hours, obtains the resin containing 100 molecular weight - thousands of prepolymers, dissolves this in **, adds ** if needed, and changes.

[0014] Moreover, the vinyl ester system unsaturated-polyester-resin prepolymer called epoxy acrylate resin as base resin is developed in recent years (for example, JP,3-281514,A).

[0015] A vinyl ester system unsaturated-polyester-resin prepolymer is a prepolymer which obtains the resin which carries out the pyrogenetic reaction of the epoxy compound which has an epoxy group in [at least one or more] a molecule, and the partial saturation monocarboxylic acid, such as an acrylic acid and a methacrylic acid, to the bottom of existence of esterification catalysts, such as amines, and contains a prepolymer, dissolves this in the aforementioned **, adds the aforementioned ** if needed, and changes. The starting prepolymer can also be used as a base resin component instead of said prepolymer.

[0016] Generally as a curing agent, a radical polymerization initiator well-known as a radical polymerization initiator can be used.

[0017] Specifically, organic peroxide catalysts, such as methyl-ethyl-ketone peroxide, cyclohexanone peroxide, and JIKUMIRU peroxide, are mentioned. Moreover, the organic-acid salt of cobalt, aromatic series tertiary amine, etc. are also combinable with these as an accelerator.

[0018] In this invention, the unsaturated polyester system resin constituent using a polymerization nature monomer which does not contain the polymerization nature monomer shown in the aforementioned **, or is different from a styrene system polymerization nature monomer as ** is used into the base resin of said unsaturated polyester system resin adhesives.

[0019] Specifically as a different polymerization nature monomer from such a styrene system polymerization nature monomer, partial saturation ester, such as vinyl acetate, methyl methacrylate, diallyl phthalate, and trimethylolpropane triacrylate, is mentioned. What is necessary is just to use it suitably if needed, since it is necessary to adjust viscosity for workability etc. although it is more desirable not to contain such a polymerization nature monomer as much as possible, either.

[0020] As an example of adhesives usable to this invention, DIGO rack AC605P (a trade name, Showa High Polymer make), the neo pole 8414 (a trade name, Japan U-PiCA make), Dick FG-800 (a trade name, Dainippon Ink make), etc. are illustrated.

[0021] (Partial saturation norbornene system resin mold goods (a)) The partial saturation norbornene system resin mold goods used by this invention are resin mold goods obtained under existence of a metathesis catalyst system by carrying out massive ring opening polymerization of the norbornene

system monomer. The mold goods fabricated by reaction injection molding (RIM law) especially are excellent in thermal resistance, dimensional stability, absorptivity-proof, etc., and, moreover, it has the description of being lightweight.

[0022] Although any are sufficient as it as long as a norbornene system monomer has norbornene rings, such as norbornene, a dicyclopentadiene, tetracyclo dodecen, and tricyclo pentadiene, and it has substituents, such as 5-methyl norbornene, 5-vinyl norbornene, 5-ethylidene norbornene, and methyl tetracyclo dodecen, if polycyclic norbornene system monomers of three or more ring formations, such as a dicyclopentadiene and tetracyclo dodecen, are used, a polymer with high heat deflection temperature will be obtained. Moreover, in order to use the ring-opening-polymerization object to generate as a heat-curing mold, even if few [in / all / a monomer], 30% of the weight or more of a cross-linking monomer may be used preferably 10% of the weight.

[0023] A cross-linking monomer is a polycyclic norbornene system monomer which has two or more reactant double bonds, and a dicyclopentadiene, tricyclo pentadiene, tetracyclo pentadiene, etc. are illustrated as the example. When a norbornene system monomer and a cross-linking monomer are the same objects, it is not necessary to use the cross-linking monomer of exceptionally others.

[0024] A catalyst system can use a TASESHISU catalyst well-known as a catalyst system for ring opening polymerization of a norbornene system monomer which is indicated by JP,4-339821,A, cocatalyst, etc.

[0025] Especially, as a catalyst, organic ammonium salt, such as molybdenum and a tungsten, is desirable, and organic ammonium salt which is indicated by especially JP,59-51991,A is desirable.

[0026] As cocatalyst, the organic compound of aluminum or tin, division diethyl aluminum chloride, dioctyl aluminum iodide, ethyl aluminum dichloride, ethylaluminumsesquichloride, n-propoxy ethyl aluminum chloride, etc. solve, and organic aluminum halide is mentioned.

[0027] In using an organoaluminium compound as cocatalyst, it adds alcohol, a ketone, the ether, ester, and a nitril compound suitably as an activity modifier. In addition to cocatalyst, to a reaction undiluted solution including cocatalyst, chloroform, a carbon tetrachloride, hexa chloro pentadiene, etc. may solve, and halogenated hydrocarbon may be used together to it (for example, JP,60-79035,A). Furthermore, halogenides, such as a tin tetrachloride, tetrachlorosilane, a magnesium chloride, and a germanium chloride, may be used together (for example, JP,63-186730,A).

[0028] In RIM shaping, a metathesis catalyst is usually preferably used in the range of 0.1 to 20 millimol about 0.01 to 50 millimol to one mol of a norbornene system monomer. An activator is preferably used in 1-10 (mole ratio) to a metathesis catalyst component.

[0029] Moreover, to a norbornene system polymer, additives, such as an antioxidant, a filler, reinforcing materials, a pigment, a coloring agent, and an elastomer, can be added as indicated by this number official report. If an elastomer is added to reaction mixture, shock resistance is not only given to the polymer obtained, but it can adjust the viscosity of reaction mixture. Make reaction mixture dissolve or distribute them, and they are blended, or these additives are arranged in metal mold.

[0030] In the desirable manufacturing method of norbornene system polymer mold goods, generally, a norbornene system monomer is divided into 2 liquid, and it puts into another container, and a metathesis catalyst is added to one side, an activator is added in another side, and two kinds of stable reaction mixture is prepared. Two kinds of this reaction mixture is mixed, subsequently to the inside of the metal mold of a predetermined configuration it pours in, and ring opening polymerization depended massive there is performed. In addition, reaction mixture is usually stored and operated under inert gas ambient atmospheres, such as nitrogen gas.

[0031] (Adherend (b)) The adherend (b) used in this invention will not be limited especially if it can paste up with the usual unsaturated polyester system resin adhesives.

[0032] As such adherend, cloth, plastics, fiber reinforced plastics (FRP), wood, a metal, etc. are mentioned, for example. Moreover, although it is natural, the above mentioned partial saturation norbornene system resin member may be used as adherend (b).

[0033] Although various adapters are obtained by this invention, since the adapter which pasted up partial saturation norbornene system resin and FRP on the double layer especially, using FRP as

adherend (b) serves as [in / mutually / a phase supplement and a routing / activity / of FRP / hand-lay-up] composite material reduced sharply in shock-proof lack of FRP and rigid lack of norbornene system resin, it is convenient.

[0034] In addition, with FRP, plastics, such as unsaturated polyester, epoxy, and a phenol, is stiffened under existence of a fiberglass mat and glass fabrics.

[0035] as the shaping approach of FRP -- the hand lay up method, a spray up method, a filament winding method, a continuous-molding method, a casting centrifugal method, the bag method, the cold press method, the resin injection method, the protrusion rod method, the matched-die method, and a bulk molding compound (BMC) -- law and a sheet molding compound (SMC) -- although law etc. is generally mentioned as a well-known approach, the plastics member of high rigidity which combined fibrous reinforcement and resin, such as a glass fiber, by any approach is produced.

[0036] (Adhesion front method of mold goods)

** Usually wash the member front face by solvents, such as alcohol, as pretreatment of a pretreatment norbornene system resin member just before adhesion for cleaning and dust removing.

[0037] Although an adhesive property can be raised by grinding a member front face with polish implements, such as a sanding paper and sandblasting, if it grinds with the rude polish implement of grain size not much, probably in order to affect the presentation on the front face of a member, adhesive strength declines on the contrary. Since it is such, it is desirable to grind more than No. 300 lightly with the grain size specified to JIS-R6001 using the polish implement of more than No. 500 preferably.

[0038] Moreover, in order to raise adhesive properties, such as dust prevention, such as spreading of an approach well-known as an approach of making clarification front faces, such as rinsing besides the above, and alkali cleaning, and an antistatic agent, or surface treatment by the oxidizer, and corona discharge, surface treatment by the flame, the well-known pretreatment approach can be chosen suitably.

[0039] ** the mixing ratio of the unsaturated-polyester-resin constituent (base resin) and curing agent of the adhesives used by adhesives this invention -- although rates differ by the class of base resin and curing agent, the desired setting time, etc., they are usually about 0.5 to five curing agents preferably about 0.1 to ten curing agent to the base resin 100 section. the case of the unsaturated polyester system resin adhesives to apply -- 2 liquid type epoxy system adhesives -- differing -- the mixing ratio of base resin and a curing agent -- it can treat by measuring for which bond strength does not need strict nature from the adhesives of an epoxy system since there is no rose ***** even if some gap is in a rate, and workability is good.

[0040] A calcium carbonate, clay, an aluminum hydroxide, a barium sulfate, carbon black, various fiber, an elastomer, etc. may be added as a bulking agent, a low contraction agent, and a polish nature amelioration agent if needed.

[0041] Moreover, an accelerator can be added and used suitably to bring hardening forward. A well-known accelerator can be used for general [which is illustrated by naphthenic soap, such as lead, cobalt, and manganese,] as an accelerator.

[0042] ** Apply to the pasting-up method norbornene system resin member (a) or the adhesion side of adherend (b) said adhesives which carried out specified quantity mixing of the curing agent. The methods of application are brush coating, a spray, roll coating, and push from a gun, and general approaches, such as outflow spreading from the nozzle by the applicator, should just be suitably used for them.

[0043] Although especially adhesives thickness is not limited, it is [from / when applying so that it may be used by about 1-100 microns and may generally become as uniform thickness as possible prevents dispersion in bond strength] desirable.

[0044] the condition that adhesives carried out semi-hardening even to extent in which a fingerprint does not remain even if the adhesives applied to the norbornene system resin member force a finger although what is necessary is just to have performed it before adhesives hardened completely adhesion with a norbornene system resin member and adherend -- the adhesion side of a norbornene system resin member and adherend -- mutual -- pushing -- the condition -- adhesives -- ** -- it is desirable to leave it

until it fully hardens. While having left it, it is desirable to cover a two or more 100 g/cm load over an adhesion side at least.

[0045] When adherend is FRP, a norbornene system resin member can also be pasted up by the production process of FRP. That is, unsaturated polyester system adhesives are applied to norbornene system resin, and adhesives are stiffened completely. On the other hand, the adhesion side of FRP is in the condition which carried out semi-hardening to extent in which a finger is forced on and a fingerprint remains slightly, and is stuck with the adhesion side of the norbornene system resin member which applied the above mentioned adhesives. Since fiber is in the interior of FRP, when the front face serves as concave convex in many cases and makes such a field an adhesion side, FRP of adherend pastes up in the state of semi-hardening, bond strength is [direction] strong and the dispersion also has it. [little] In the starting mode, since FRP is in a semi-hardening condition, it is required to prepare a load so that FRP may not be crushed.

[0046]

[Effect of the Invention] According to this invention, in pasting up a partial saturation norbornene system resin member (a) and adherend (b), it is cheap, and excels in an adhesive property, and the good adhesion approach of workability is offered.

[0047]

[Example] Although an example and the example of a comparison are given to below and this invention is explained still more concretely, this invention is not limited only to these examples. In addition, in the following examples, the section and % are weight criteria, as long as there is no notice especially.

[0048] (Example 1) Following A liquid and B liquid were adjusted as a reaction undiluted solution. Put the liquid which put the styrene-isoprene-styrene block-copolymer (SIS; Nippon Zeon Co., Ltd. make, trade name Queen tuck 3421) 6.5 section polybutadiene (BR: Nippon Zeon Co., Ltd. make, trade name BR 1220) 1 section into the mixed monomer 100 section (dicyclopentadiene (DCP) 85% and methyl tetracyclo dodecen (MTD) 15%), and was mixed into two containers, and receive 1l. of monomer components at one side. The diethylaluminium chloride (DEAC) was added, respectively so that it might become 40 millimols about 40 millimols and n-propanol (PA) and might become 20 millimols about tetrachlorosilane (B liquid).

[0049] In another side, the phenolic antioxidant (ethyl corporation company make, trade name ETANOKKUSU 702) 3 section was further added for the Tori (tridecyl) ammonium MORIBU date per monomer component 100 section 10 millimols to 1l. of monomer components (A liquid). Regurgitation mixing of the above-mentioned reaction undiluted solution was carried out with 1/1 of mixing ratios with the gear-pump-type casting machine equipped with a power mixer, and magnitude 750mmx750mm and a norbornene system resin member with a thickness of about 3mm were fabricated.

[0050] The temperature of metal mold made the core side of 80 degrees C and a non-product side 50 degrees C, and fabricated the KYABI side of a product side. A product side side front face does not have irregularity, and was fabricated, and, as for the non-product side side, many irregularity was fabricated.

[0051] The unsaturated polyester system adhesives (trade name: DIGO rack AC605P, Showa High Polymer Co., Ltd. make) which do not contain the styrene system monomer which carried out 1 section addition mixing of the methyl ethyl ketone peroxide to base resin as a curing agent in one side of the adhesion side front face of the unsaturated-polyester-resin plate strengthened with the fiberglass mat were applied with the brush by width of face of 12.5mm, and were made into the adhesion side. It was left for three days, having piled up the adhesion side of FRP which applied one side and adhesives of said norbornene system resin member by 30mm heavy cost, and having applied about 1kg /of loads of 2 cm.

[0052] The load was taken three days after, and it cut in width of face of 25mm by the circular saw so that a plane of composition might become in the center. The member which strip-of-paper-like the norbornene system resin plate and FRP plate of 25mm width of face have joined in the center section in the plane of composition of 25mmx12.5mm magnitude with die length of 100mm, respectively has been created.

[0053] According to JIS-K -6850, the span distance of 100mm was opened, and this member was fixed

up and down, next it pulled up and down at the hauling rate of 10 mm/min, and bond strength was measured. A result is mentioned to Table 1.

[0054]

[Table 1]

実験番号	接着剤種類	接着強度 [Kg/cm ²]
実施例 1	ディゴラック AC605P	44
実施例 2	ディック FG-800	42
実施例 3	ネオポール 8414	38
実施例 4	ディゴラック AC605P	46
比較例 1	4183 (日本ユピカ)	0 (測定前に 剥がれる)

[0055] (Example 2) The class of adhesives was experimented like the example 1 from DIGO rack AC605P except similarly changing a styrene system monomer to the unsaturated polyester system adhesives (trade name: Dick FG-800, Dainippon Ink, Inc. make) which are not included. A result is shown in Table -1.

[0056] (Example 3) It changed to the unsaturated polyester system adhesives used in the example 1, and the same experiment was conducted with the unsaturated polyester system adhesives (the trade name neo pole 8414, Japan U-PiCA make) of a vinyl system. A result is shown in Table 1.

[0057] (Example 1 of a comparison) The class of adhesives was experimented like the example 1 from DIGO rack AC605P except changing styrene to the unsaturated polyester (a lot number 4183, Japan U-PiCA Co., Ltd. make) of the orthochromatic phthalic-acid system to contain. A result is shown in Table -1.

[0058] When measurement was repeated 10 times, respectively, each of about 44 kg/cm², about 42 kg/cm², about 38 kg/cm², and adhesives that is [cm] 2 about 0kg /, and does not contain styrene showed bond strength higher than the adhesives glue line in which bond strength contains styrene, respectively.

[0059] (Example 4) The unsaturated polyester system adhesives (trade name: DIGO rack AC605P, Showa High Polymer Co., Ltd. make) which carried out 1 section addition mixing of the methyl ethyl ketone peroxide to base resin as a curing agent were applied to one side by the side of the product side of said norbornene system resin member with the brush by width of face of 12.5mm, and were made into the adhesion side. It was left at the room temperature until adhesives hardened completely.

[0060] The activity which carries out the laminating of a magnitude 750mmx750mm fiberglass mat and the unsaturated-polyester-resin (lot number 4516, isophthalic acid system) 100 section which added the

1 section of methyl ethyl ketone peroxide as a curing agent by the hand lay up was repeated 10 times. [0061] It was left for three days at it, having put the adhesion side of said norbornene system resin member which applied adhesives by 30mm heavy cost on one side of the semi-hardening side of these FRP mold goods, and having applied the load of about 1 kg/cm² in the condition of having carried out semi-hardening of the front face of FRP mold goods to extent in which push and a fingerprint remain with a finger.

[0062] The load was taken three days after, and it cut in width of face of 25mm by the circular saw so that a plane of composition might become in the center. The member which strip-of-paper-like the norbornene system resin plate and FRP plate of 25mm width of face have joined in the center section in the plane of composition of 25mmx12.5mm magnitude with die length of 100mm, respectively has been created.

[0063] According to JIS-K -6850, the span distance of 100mm was opened, and this member was fixed up and down, next it pulled up and down at the hauling rate of 10 mm/min, and bond strength was measured. A result is mentioned to Table 1.

[0064] When measurement was repeated 10 times, bond strength is about 46 kg/cm², and the adhesives which do not contain styrene by this adhesion approach, either showed high bond strength.

[Translation done.]